

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 7 月 15 日 (15.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/059783 A1

(51) 国際特許分類: H01M 14/00, H01L 31/04
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015965
(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 12 日 (12.12.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2002-374184
2002 年 12 月 25 日 (25.12.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 戸木田 裕一

(TOKITA, Yuichi) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 祐輔 (SUZUKI, Yusuke) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 諸岡 正浩 (MOROOKA, Masahiro) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 石橋 賢一 (ISHIBASHI, Kenichi) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 野田 和宏 (NODA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).

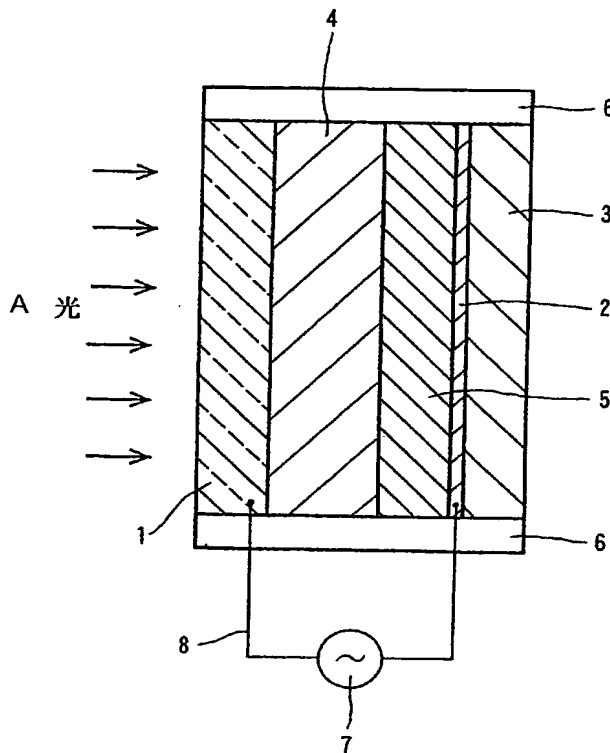
(74) 代理人: 杉浦 正知, 外 (SUGIURA, Masatomo et al.); 〒171-0022 東京都豊島区南池袋 2 丁目 49 番 7 号 池袋パークビル 7 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,

[続葉有]

(54) Title: DYE SENSITIZATION PHOTOELECTRIC CONVERTER AND PROCESS FOR FABRICATING THE SAME

(54) 発明の名称: 色素増感型光電変換装置およびその製造方法



(57) Abstract: A dye sensitization photoelectric converter comprising a semiconductor layer and an electrolytic layer sandwiched between a transparent conductive substrate and a conductive substrate of counter electrode, wherein the semiconductor layer contains a titanium nanotube carrying a sensitizing dye. Titanium nanotube having anatase-type crystal is preferably employed. That dye sensitization photoelectric converter is employed in a dye sensitization solar cell.

(57) 要約: 透明導電性基板と対極の導電性基板との間に半導体層と電解質層とが設けられる色素増感型光電変換装置において、半導体層としてチタニアナノチューブを含むものを用い、そのチタニアナノチューブに増感色素を担持させる。チタニアナノチューブとしては、好ましくは結晶型がアナターゼ型のものを用いる。この色素増感型光電変換装置を色素増感型太陽電池に用いる。

A...LIGHT



DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

色素増感型光電変換装置およびその製造方法

5 技術分野

この発明は、色素増感型光電変換装置およびその製造方法に関し、特に、色素増感型太陽電池に適用して好適なものである。

背景技術

10 従来、化石燃料に代わるエネルギー源として、太陽光を利用する様々な太陽電池が開発されている。これまで最も広く用いられている太陽電池はシリコンを用いたもので、多数市販されている。これらは大別して、単結晶または多結晶のシリコンを用いた結晶シリコン系太陽電池と、非晶質（アモルファス）シリコン系太陽電池とに分けられる。

15 従来、太陽電池には、単結晶または多結晶のシリコン、すなわち結晶シリコンが多く用いられてきた。

しかしながら、この結晶シリコン系太陽電池では、光（太陽）エネルギーを電気エネルギーに変換する性能を表す光電変換効率が、アモルファスシリコン系太陽電池に比べて高いものの、結晶成長に多くの
20 エネルギーと時間とを要するため生産性が低く、コスト面で不利であった。

また、アモルファスシリコン系太陽電池は、結晶シリコン系太陽電池と比べて光吸収性が高く、基板の選択範囲が広い、大面積化が容易である等の特徴があるが、光電変換効率が結晶シリコン系太陽電池より低い。さらに、アモルファスシリコン系太陽電池は、生産性は結晶
25 シリコン系太陽電池に比べて高いが、製造に真空プロセスが必要であ

り、エネルギー負担は未だに大きい。

また、これらの太陽電池は、ガリウム、砒素、シランガス等の毒性の高い材料を使用することから、環境汚染の面でも問題がある。

5 一方、上記のような問題を解決する方法として、有機材料を用いた太陽電池も長く検討されてきたが、多くは、光電変換効率が1%程度と低く、実用化には至らなかった。

10 その中で、Nature Vol. 353, p. 737, 1991で発表された色素増感型太陽電池は、現在までに10%という高い光電変換効率が実現可能であることが示されており、かつ、安価に製造することができると考えられることから注目されている。この色素増感型太陽電池は、増感色素にルテニウム錯体を用いて分光増感した多孔質チタニア（酸化チタン、 TiO_2 ）膜を光電極（半導体電極とも称される）とする湿式太陽電池、すなわち電気化学光電池である。

15 なお、近年、特殊なナノメートルサイズのチューブ状のチタニアが春日らによって開発されている（特開平10-152323号公報、特開2002-241129号公報）。また、カーボンナノチューブに代表されるナノメートルサイズの空孔内は、特殊なポテンシャル場を有しており、強い吸着エネルギーを有することが知られている（Journal of the Society of Inorganic Materials, Japn 8, 418-427 (2001)）。

20 しかしながら、上述の従来の色素増感型太陽電池に用いられる増感色素は、多孔質チタニアに吸着させて使用することから、カルボン酸等の酸性置換基を有する必要がある、これが使用することのできる増感色素の種類を制限してきた。ここで、増感色素を多孔質チタニアに担持させるのに酸性置換基が必要な理由は、多孔質チタニアの表面の吸着エネルギーが増感色素を吸着させるには弱いことから、増感色素

に静電相互作用を付与しなければならないためである。

また、酸性置換基を増感色素に導入するため、増感色素の製造コストが高く、ひいては色素増感型太陽電池の製造コストが高くならざるを得なかった。

5 さらに、酸性置換基を増感色素に導入すると、その酸性置換基を介した増感色素同士の会合が起きやすくなって光励起電子の分子間消光現象が発生し、これが半導体層への励起電子の注入効率の低下をもたらし、増感色素の導入による光電変換効率の向上の効果を十分に得ることができなかった。

10 このように、従来の色素増感型太陽電池では、増感色素が酸性置換基を有するため、使用することのできる増感色素の種類が制限されるだけでなく、増感色素の製造が煩雑であることにより製造コストが高く、光電変換効率の向上も制限されていたため、実用化が困難であるという課題を有していた。

15 従って、この発明が解決しようとする課題は、任意の増感色素を使用することができ、製造コストが安価でしかも光電変換効率が高い色素増感型光電変換装置およびその製造方法を提供することである。

発明の開示

20 本発明者らは、従来技術が有する上記の課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、増感色素として酸性置換基を有さないものの使用を可能とするためには、半導体層にチタニアナノチューブを用いることが最も有効であることを見出し、この発明を案出するに至ったものである。

25 すなわち、上記課題を解決するために、この発明は、
チタニアナノチューブを含む半導体層と、

そのチタニアナノチューブに担持された増感色素と、を有することを特徴とする色素増感型光電変換装置である。

この発明はまた、

チタニアナノチューブを含む半導体層を用い、

- 5 そのチタニアナノチューブに増感色素を担持させるようにしたことを特徴とする色素増感型光電変換装置の製造方法である。

この発明において、チタニアナノチューブに担持させる増感色素としては、増感作用を示すものであれば特に制限はなく、酸性置換基の有無を問わない。具体的には、増感色素の種類として、例えば、ロー
10 ダミンB、ローズベンガル、エオシン、エリスロシン等のキサンテン系色素、キノシアニン、クリプトシアニン等のシアニン系色素、フェノサフラニン、カブリブルー、チオシン、メチレンブルー等の塩基性染料、クロロフィル、亜鉛ポルフィリン、マグネシウムポルフィリン等のポルフィリン系化合物、その他アゾ色素、フタロシアニン化合物、
15 クマリン系化合物、Ruビピリジン錯化合物、アントラキノン系色素、多環キノン系色素等が挙げられる。この中でも、ルテニウム（Ru）ビピリジン錯化合物は量子収率が高く特に好ましいが、これに限定されるものではなく、単独もしくは2種類以上混合して用いることができる。また、これらの増感色素に酸性基を付けたものを用いてもよい。

- 20 増感色素のチタニアナノチューブへの担持方法に特に制限は無く、例えば上記増感色素をアルコール類、ニトリル類、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、ジメチルスルホキシド、アミド類、N-メチルピロリドン、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類、炭酸エステル類、ケトン類、炭
25 化水素、水等の溶媒に溶解させ、これにチタニアナノチューブを浸漬し、もしくは、色素溶液をチタニアナノチューブを含む半導体層に塗

布する方法が一般的である。また、増感色素分子がチタニアナノチューブに対して大幅に過剰に担持された場合、光エネルギーによって励起された電子がチタニアナノチューブに注入されず、電解質を還元するためエネルギーロスの原因となる。従って、増感色素分子はチタニアナノチューブに対して単分子吸着が理想的な状態であり、必要に応じて担持させる温度や圧力を変化させることが可能である。増感色素同士の会合を低減する目的でデオキシコール酸等のカルボン酸類を添加しても良い。また、紫外線吸収剤を併用することもできる。

過剰に担持された増感色素の除去を促進する目的で、増感色素が担持されたチタニアナノチューブに対し、アミン類を用いて表面を処理しても良い。アミン類の例としてはピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられ、これらが液体の場合は、そのまま用いても良いし、有機溶媒に溶解して用いても良い。

チタニアナノチューブの直径は、増感色素を担持させることが可能である限り特に制限されないが、典型的には5 nm以上80 nm以下である。チタニアナノチューブの結晶型は好適にはアナターゼ型である。

色素増感型光電変換装置においては、一般的に、互いに対向する一対の電極間に、増感色素を担持させたチタニアナノチューブを含む半導体層と電解質層とが設けられる。より具体的には、透明導電性基板とこの透明導電性基板の対極をなす導電性基板との間に半導体層と電解質層とが設けられ、光電変換によって透明導電性基板と導電性基板との間に電気エネルギーを発生する。

透明導電性基板は、導電性または非導電性の透明支持基板上に透明導電膜を形成したものであっても、全体が導電性の透明基板であっても良い。この透明支持基板の材質は特に制限されず、透明であれば種

5 々の基材を用いることができる。この透明支持基板は、光電変換装置外部から侵入する水分やガスの遮断性、耐溶剤性、耐候性等に優れているものが好ましく、具体的には、石英、ガラス等の透明無機基板、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフッ化ビニリデン、テトラアセチルセルロース、ブロム化フェノキシ、アラミド類、ポリイミド類、ポリスチレン類、ポリアリレート類、ポリスルホン類、ポリオレフィン類等の透明プラスチック基板が挙げられるが、これらに限定されるものではない。この透明支持基板としては、加工性、軽量性等を考慮すると、透明プラスチック基板を用いるのが好ましい。また、この透明支持基板の厚さは特に制限されず、光の透過率、光電変換装置内部と外部との遮断性等によって自由に選択することができる。

15 透明導電性基板の表面抵抗は低いほど好ましい。具体的には、透明導電性基板の表面抵抗は $500\ \Omega/\square$ 以下が好ましく、 $100\ \Omega/\square$ がさらに好ましい。透明支持基板上に透明導電膜を形成する場合、その材料としては公知のものを使用可能であり、具体的には、インジウムスズ複合酸化物（ITO）、フッ素ドープITO（FTO）、 SnO_2 等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、これらを2種類以上組み合わせて用いることができる。また、透明導電性基板の表面抵抗を低減し、集電効率を向上させる目的で、透明導電性基板上に導電性の高い金属の配線をパターンニングすることも可能である。

20 色素増感型光電変換装置は、典型的には、色素増感型太陽電池として構成される。

25 上述のように構成されたこの発明によれば、チタニアナノチューブを含む半導体層を用いるために、エタノール等の溶媒に増感色素を溶

かした溶液にこの半導体層を接触させた場合、その増感色素は、毛細管現象によりチタニアナノチューブの内部に速やかに侵入する。その後、溶媒を除去するとチタニアナノチューブ内に増感色素が残り、チューブ内部特有のポテンシャル場により、増感色素はチタニアナノチューブ内に安定に留まることができる。このため、増感色素に特殊な酸性置換基を導入する必要が無い。

また、チタニアナノチューブの比表面積は $270 \text{ m}^2 / \text{g}$ と、一般的に色素増感型太陽電池で用いられている多孔質チタニアのアナターゼ結晶の比表面積 ($50 \text{ m}^2 / \text{g}$) よりも飛躍的に大きくなることから、吸着する増感色素の量も増大し、光電変換効率を大幅に向上させることができる。

また、増感色素に酸性置換基を導入する必要がないことから、増感色素間の会合を抑えることができ、光励起電子の分子間消光現象を抑制し、効率よくチタニアナノチューブに励起電子を注入することができることから、光電変換効率を向上させることができる。

さらに、増感色素に酸性置換基を導入する必要がないことから、増感色素の製造プロセスが簡単になってその製造コストを大きく引き下げることが可能になるだけでなく、酸性置換基導入の制約が無くなることにより、未知の新規な増感色素の導入も容易になり、増感色素の選択の幅が大きく広がる。

図面の簡単な説明

第1図は、この発明の一実施形態による色素増感型太陽電池を示す断面図、第2図は、この発明の一実施形態による色素増感型太陽電池の半導体層を構成する増感色素担持チタニアナノチューブを模式的に示す略線図、第3図は、従来の色素増感型太陽電池の半導体層を構成

する増感色素担持多孔質チタニアを模式的に示す略線図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、この発明の一実施形態について図面を参照しながら説明する。

5 この一実施形態による色素増感型光電変換装置においては、増感色素を担持したチタニアナノチューブからなる半導体層が用いられる。このチタニアナノチューブの直径は約 5 ～ 80 nm であり、長さは通常 50 ～ 150 nm である。このチタニアナノチューブの壁厚は通常 2 ～ 10 nm である。また、このチタニアナノチューブの結晶型はアナターゼ型である。

チタニアナノチューブは、例えば公知の方法（特開平 10 - 152323 号公報、特開 2002 - 241129 号公報）を参考にして、チタニア粉末をアルカリ処理することにより得ることができる。

15 アルカリ処理は、通常、水酸化ナトリウム濃度 13 ～ 65 wt %、温度 18 ～ 180℃ の条件下で、1 ～ 50 時間、チタニア粉末を浸漬して行う。ここで、水酸化ナトリウム濃度が 13 wt % 未満ではチューブの形成に時間がかかりすぎ、65 wt % を超えるとチューブ状のものが生成されにくくなる。また、18℃ より低い温度では生成のための反応時間が長くなり、160℃ を超えるとチューブ状のものが生成されにくくなる。このアルカリ処理は、望ましくは、水酸化ナトリウム濃度 18 ～ 55 wt %、温度 50 ～ 120℃ の条件下で、さらに望ましくは、水酸化ナトリウム濃度 30 ～ 50 wt %、温度 50 ～ 120℃ の条件下で、2 ～ 20 時間行う。

25 また、チタニアナノチューブからなる半導体層は、例えば公知の方法（荒川裕則「色素増感太陽電池の最新技術」（シーエムシー）p. 45 - 47 (2001)）を参考にして、エタノール溶液に分散させたチタニアナノ

チューブを粘結剤であるポリエチレンオキサイド（PEO）と混合し、遊星ボールミルで均一化後、この混合物を例えばフッ素ドーパ導電性ガラス基板（シート抵抗 $30 \Omega/\square$ ）にスクリーン印刷し、 450°C で焼成することによって作製することができる。

- 5 任意の増感色素をチタニアナノチューブからなる半導体層に担持させるには、例えば、増感色素をジメチルホルムアミド等の適当な溶媒に溶解し、この溶液中にチタニアナノチューブからなる半導体層を浸漬し、この半導体層のチタニアチューブ内に色素が十分に含浸されて十分に吸着するまで放置した後、これを取り出して必要に応じて洗浄後、乾燥を施す。

10 チタニアナノチューブからなる半導体層に担持させる増感色素は 1 種類でも複数種類でもよい。

- この一実施形態による色素増感型光電変換装置においては、透明導電性基板とこの透明導電性基板の対極をなす導電性基板との間に、上記のチタニアナノチューブからなる半導体層と電解質層とが設けられている。そして、透明導電性基板を透過して光が入射したとき、光電変換によって上記の透明導電性基板と対極の導電性基板との間に電気エネルギーを発生することができる。

- 20 この一実施形態による色素増感型光電変換装置は、典型的には、色素増感型太陽電池として構成される。第 1 図はこの色素増感型太陽電池を示す。

- 第 1 図に示すように、この色素増感型湿式太陽電池においては、透明導電性基板 1 と、この透明導電性基板 1 の対極をなす導電膜 2 を有する基板 3 との間に、増感色素を担持したチタニアナノチューブからなる半導体層 4 と電解質層 5 とが設けられており、これらがケース 6 によって保護されている。透明導電性基板 1 と導電膜 2 とは導線で互

いに接続されており、アンメータ 7 付きの電流回路 8 が形成されている。

増感色素を担持したチタニアナノチューブからなる半導体層 4 は、例えば、増感色素を担持したチタニアナノチューブがその外壁面で結合したバンドル構造を有する。また、増感色素は、チタニアナノチューブの内部のほか、その外壁面やバンドル構造のチューブ間空隙内部に担持され得る。第 2 図に、増感色素を担持したチタニアナノチューブを模式的に示す。

増感色素を担持したチタニアナノチューブからなる半導体層 4 の形状は、特に制約されるものではなく、膜状、板状、柱状、円筒状等の各種の形状であってよい。

透明導電性基板 1 は、透明導電膜を備えた透明基板であっても、全体が透明性および導電性を備えた基板であってもよい。透明導電膜を備えた透明基板としては、例えば、ガラスやポリエチレンテレフタレート（PET）等のプラスチック基板等の耐熱基板上に、酸化インジウム、酸化錫、酸化錫インジウム等の薄膜を形成したものが用いられ、全体が透明性および導電性を備えた基板としては例えばフッ素ドーブした導電性ガラス基板等が用いられる。この透明導電性基板 1 の厚さは特に限定されるものではないが、通常 0.3 ～ 5 mm 程度である。

対極である導電膜 2 としては、アルミニウム、銀、錫、インジウム等の従来の太陽電池における対極として公知なものを任意に用いることができるが、 I_3^- イオン等の酸化型レドックスイオンの還元反応を促進する触媒能を持った白金、ロジウム、ルテニウム、酸化ルテニウム、カーボン等がより好ましい。これらの金属膜は導電材料表面に物理蒸着または化学蒸着することによって形成するのが好ましい。

半導体層 4 と導電膜 2 との間に介挿される電解質層 5 としては、従

来より太陽電池の電解質層として使用されていたものの中から任意に用いることができる。このようなものとして、例えばヨウ素とヨウ化カリウムとをポリプロピレンカーボネート 25 重量%と炭酸エチレン 75 重量%との混合溶媒に溶解させたものが挙げられる。

5 この色素増感型太陽電池の動作メカニズムは次のとおりである。

透明導電性基板 1 側に太陽光が入射すると、その光エネルギーによって半導体層 4 中のチタニアナノチューブに担持された増感色素が励起され、電子が発生する。上述のように、透明導電性基板 1 と導電膜 2 とは電流回路 8 によって接続されているので、発生した電子は半導体層 4 中のチタニアナノチューブを通じて導電膜 2 へ流れる。これによって、透明導電性基板 1 と導電膜 2 との間から電気エネルギーを取り出すことができる。

上記のような構造を有する色素増感型太陽電池は、透明導電性基板 1 側から擬似太陽光 (AM (Air Mass) 1.5、100 mW/cm²) を照射すると、例えば 10.0% 以上の高い光電変換効率で発電することが可能である。この光電変換効率は、半導体層 4 の厚さ、半導体層 4 の状態、増感色素の吸着状態、電解質層 5 の種類等に左右されるので、これらの最適条件を選ぶことにより、さらに向上させることができる。

20 この色素増感型太陽電池によれば、チタニアナノチューブからなる半導体層 4 を用いるため、エタノール等の溶媒に任意の増感色素を溶かした溶液にこの半導体層 4 を浸漬すると、増感色素は、毛細管現象によりチタニアナノチューブの内部に速やかに侵入する。その後、溶媒を除去するとチタニアナノチューブ内に増感色素が残り、チューブ内部特有のポテンシャル場により、増感色素はチタニアナノチューブ内に安定に留まることができ、増感色素に特殊な酸性置換基を導入す

る必要が無い。

また、チタニアナノチューブの比表面積は $270 \text{ m}^2 / \text{g}$ と、一般的に色素増感型太陽電池で用いられている多孔質チタニアのアナターゼ結晶の比表面積 ($50 \text{ m}^2 / \text{g}$) よりも飛躍的に大きくなることから、吸着する増感色素の量も増大し、光電変換効率を大幅に向上させることができる。

また、増感色素に酸性置換基を導入する必要があることから、増感色素間の会合を抑えることができ、光励起電子の分子間消光現象を抑制し、効率よくチタニアナノチューブに励起電子を注入することができることから、光電変換効率を向上させることができる。すなわち、第2図に示すように、チタニアナノチューブに担持された増感色素は会合することなく、互いに離れた位置に吸着しているため、増感色素に光が入射することにより発生する光励起電子の分子間消光現象が抑制される。比較のために、第3図に、半導体層に多孔質チタニア薄膜を用いた従来の色素増感型太陽電池において、その多孔質チタニア薄膜に増感色素が担持された様子を模式的に示す。第3図に示すように、増感色素同士が会合して集合体を形成していることが分かる。

さらに、増感色素に酸性置換基を導入する必要があることから、増感色素の製造プロセスが簡単になり、増感色素の製造コストを大きく引き下げることが可能になるだけでなく、酸性置換基導入の制約がはずれたことにより、未知の新規な増感色素の導入も容易になる。

以下、この発明の具体的な実施例について説明するが、この発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例

特開平10-152323号公報を参考にしてチタニアナノチューブの作製を次のように行った。市販の結晶チタニア（平均粒径：20

nm、比表面積：50 m² / g) を40 wt %の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、密閉容器で110℃で20時間反応させた。

次に、荒川裕則「色素増感太陽電池の最新技術」(シーエムシー) p. 45-47(2001) を参考にしてチタニアナノチューブペーストの作製を
5 次のように行った。チタニアナノチューブの含有量が11 wt %になるようにしてエタノール溶液に分散させ、この溶液に分子量が50万のPEOを添加し、遊星ボールミルで均一に混合し、増粘したチタニアナノチューブペーストを得た。

得られたチタニアナノチューブペーストをスクリーン印刷法でフッ
10 素ドーパ導電性ガラス基板(シート抵抗30 Ω/□)上に1 cm×1 cmの大きさで塗布した後、450℃に30分間保持し、チタニアナノチューブペーストを導電性ガラス基板上で焼結し、チタニアナノチューブ膜を形成した。

そして、酸性置換基を持たない色素として5, 10, 15, 20-
15 テトラフェニルポルフィリン亜鉛錯体(ZnTPP)を5×10⁻⁴Mでジメチルホルムアミドに溶解して調製した溶液中に、上記のチタニアナノチューブ膜を浸漬し、80℃において12時間放置した後、アルゴン雰囲気下でメタノール洗浄し、乾燥した。同様に、酸性置換基を持たない色素としてシス-ビス(2, 2'-ビピリジン)-ジシア
20 ネートルテニウム(N)をそれぞれ5×10⁻⁴Mでジメチルホルムアミドに溶解して調製した溶液中に、上記のチタニアナノチューブ膜を浸漬し、80℃において12時間放置した後、アルゴン雰囲気下でメタノール洗浄し、乾燥した。

また、酸性基置換を持つ色素として5, 10, 15, 20-テトラ
25 キス- (4-カルボキシフェニル)ポルフィリン(ZnTCPP)を5×10⁻⁴Mでエタノールに溶解して調製した溶液中に、上記のチタ

ニアナノチューブ膜を浸漬し、80℃において12時間放置した後、アルゴン雰囲気下でメタノール洗浄し、乾燥した。同様に、酸性基置換を持つ色素としてシスービス（（4，4'-ジカルボン酸）2，2'-ビピリジン）-ジシアネートルテニウム（N3）をそれぞれ 5×10^{-4} Mでエタノールに溶解して調製した溶液中に、上記のチタニアナノチューブ膜を浸漬し、80℃において12時間放置した後、アルゴン雰囲気下でメタノール洗浄し、乾燥した。

対極として、ITO付き基板上に、スパッタリング法により厚さ10 μ mの白金膜を付けたものを用いて、また電解質として、ヨウ素0.38 gとヨウ化カリウム2.49 gとの混合物を、プロピレンカーボネート25重量%と炭酸エチレン75重量%との混合物30 gに溶解したものを用いて、第1図に示すような構造の色素増感型太陽電池を作製した。

比較例

15 半導体層として通常の多孔質チタニア膜を用いた。チタニアペーストの作製は、荒川裕則「色素増感太陽電池の最新技術」（シーエムシー）p.45-47(2001)を参考にして次のように行った。125 mlのチタンイソプロポキシドを750 mlの0.1 M硝酸水溶液に室温で攪拌しながらゆっくり滴下した。滴下が終了したら、80℃の恒温槽に移し、8時間攪拌する。これによって、白濁した半透明のゾル溶液が
20 得られた。このゾル溶液を室温まで放冷し、ガラスフィルターでろ過した後、700 mlにメスアップした。得られたゾル溶液をオートクレーブへ移し、220℃で12時間水熱処理を行った後、1時間超音波処理により分散処理した。次いで、この溶液をエバポレーターにより
25 40℃で濃縮し、チタニアの含有量が11重量%になるように調製した。この濃縮ゾル溶液に分子量が50万のPEOを添加し、遊星ボ

ールミルで均一に混合し、増粘したチタニアペーストを得た。

得られたチタニアペーストをスクリーン印刷法でフッ素ドーブ導電性ガラス基板（シート抵抗 $30 \Omega/\square$ ）上に $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ の大きさで塗布した後、 450°C に 30 分間保持し、チタニアペーストを導電性ガラス基板上で焼結し、多孔質チタニア膜を形成した。

そして、酸性置換基を持たない色素として 5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィリン亜鉛錯体 (ZnTPP) を $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ でジメチルホルムアミドに溶解して調製した溶液中に、上記の多孔質チタニア膜を浸漬し、 80°C において 12 時間放置した後、アルゴン雰囲気下でメタノール洗浄し、乾燥した。同様に、酸性置換基を持たない色素としてシスービス (2, 2'-ビピリジン) - ジシアネートルテニウム (N) を $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ でジメチルホルムアミドに溶解して調製した溶液中に、上記の多孔質チタニア膜を浸漬し、 80°C において 12 時間放置した後、アルゴン雰囲気下でメタノール洗浄し、乾燥した。

また、酸性置換基を持つ色素として 5, 10, 15, 20-テトラキス- (4-カルボキシフェニル) ポルフィリン (ZnTCPP) を $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ でエタノールに溶解して調製した溶液中に、上記の多孔質チタニア膜を浸漬し、 80°C において 12 時間放置した後、アルゴン雰囲気下でメタノール洗浄し、乾燥した。同様に、酸性置換基を持つ色素としてシスービス ((4, 4'-ジカルボン酸) 2, 2'-ビピリジン) - ジシアネートルテニウム (N3) を $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ でエタノールに溶解して調製した溶液中に、上記の多孔質チタニア膜を浸漬し、 80°C において 12 時間放置した後、アルゴン雰囲気下でメタノール洗浄し、乾燥した。

対極として、ITO 付き基板上に、スパッタリング法により厚さ 1

0 μ mの白金膜を付けたものを用いて、また電解質として、ヨウ素0.38gとヨウ化カリウム2.49gとの混合物を、プロピレンカーボネート25重量%と炭酸エチレン75重量%との混合物30gに溶解したものを用いて、第1図に示すものと同様な構造の色素増感型太陽電池を作製した。

上記のようにして作製した実施例および比較例の色素増感型太陽電池を擬似太陽光（AM1.5、100mW/cm²）を光源に用いて動作させた。その結果を表1に示す。なお、表1において、短絡電流とは、対向電極間を短絡して測定した電流を意味し、開放電圧とは、対向電極間をオープンにして発生した電圧を意味し、また光電変換効率は、次式で表される。

光電変換効率（%）

$$= (\text{出力電気エネルギー} / \text{入射する太陽光エネルギー}) \times 100$$

表1

チタニア膜類	増感色素種	短絡電流 (mA)	開放電圧 (V)	光電変換効率 (%)
ナノチューブ	ZnTPP	5.0	0.6	1.8
ナノチューブ	N	17.2	0.75	10.2
ナノチューブ	ZnTCPP	4.8	0.5	1.44
ナノチューブ	N3	15.5	0.7	7.6
多孔質	ZnTPP	0.1	0.3	0.018
多孔質	N	0.12	0.28	0.016
多孔質	ZnTCPP	4.7	0.6	1.7
多孔質	N3	14.5	0.69	7.0

以上、この発明の一実施形態について具体的に説明したが、この発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

例えば、上述の実施形態において挙げた数値、構造、形状、材料、原料、プロセスなどはあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれらと異なる数値、構造、形状、材料、原料、プロセスなどを用いてもよい。

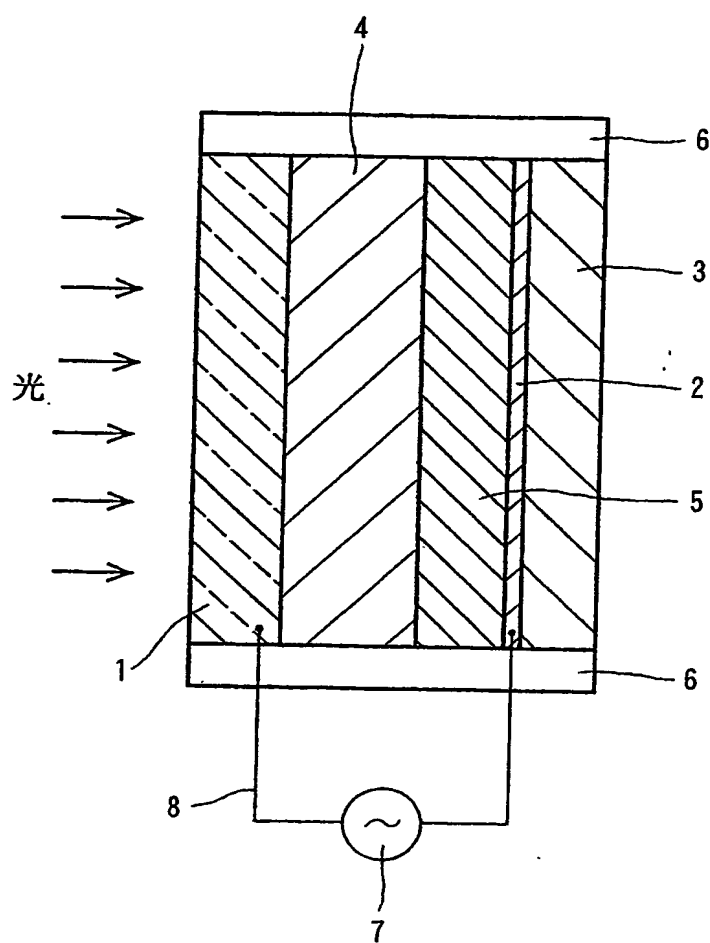
以上説明したように、この発明によれば、チタニアナノチューブを含む半導体層を用い、そのチタニアナノチューブに増感色素を担持させることにより、増感色素として任意のものを使用することができるようになる。そして、酸性置換基の導入が必須でなくなることにより、増感色素の製造コストの低減を図ることができ、それによって、色素増感型光電変換装置の製造コストの低減を図ることができる。さらに、チタニアナノチューブは比表面積が非常に大きく、また、酸性置換基を有さない増感色素の使用により増感色素間の会合を抑えることができるため、色素増感型光電変換装置の光電変換効率の向上を図ることができる。

請 求 の 範 囲

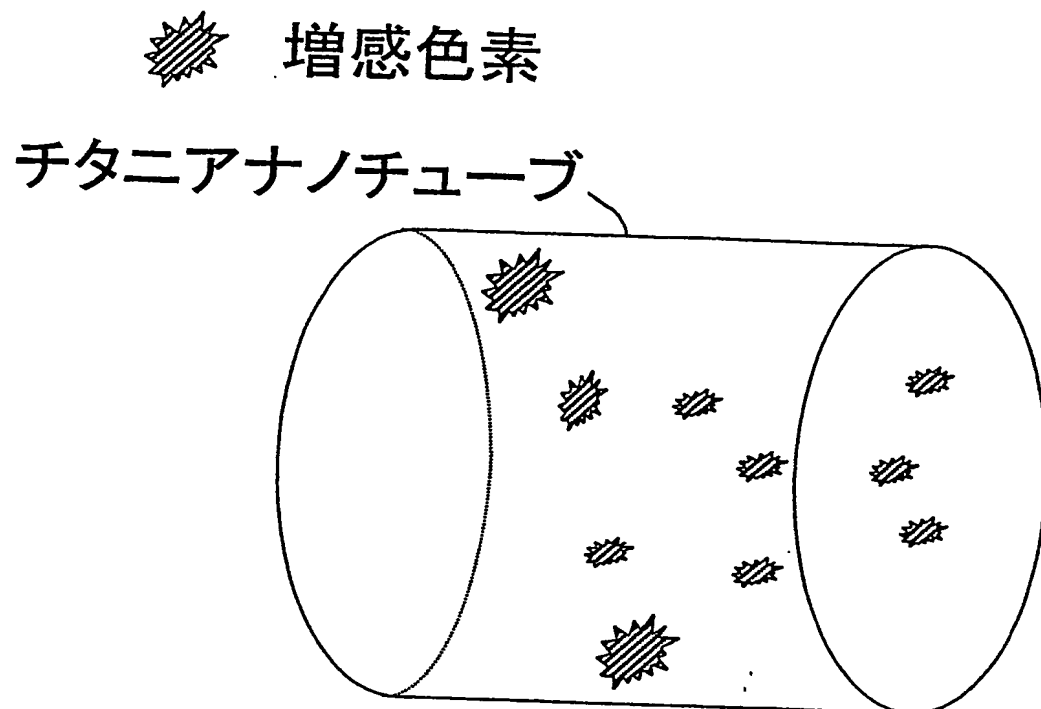
1. チタニアナノチューブを含む半導体層と、
上記チタニアナノチューブに担持された増感色素と、を有する
5 ことを特徴とする色素増感型光電変換装置。
2. 上記増感色素として酸性置換基を有さない増感色素を用いたことを
特徴とする請求の範囲 1 記載の色素増感型光電変換装置。
3. 上記チタニアナノチューブに少なくとも 2 種類の増感色素を担持
させたことを特徴とする請求の範囲 1 記載の色素増感型光電変換装置。
- 10 4. 上記増感色素間が会合していないことを特徴とする請求の範囲 1
または 2 記載の色素増感型光電変換装置。
5. 上記チタニアナノチューブの直径が 5 nm 以上 80 nm 以下であ
ることを特徴とする請求の範囲 1 記載の色素増感型光電変換装置。
6. 上記チタニアナノチューブの結晶型がアナターゼ型であることを
15 特徴とする請求の範囲 1 記載の色素増感型光電変換装置。
7. 互いに対向する一対の電極間に上記半導体層と電解質層とが設け
られていることを特徴とする請求の範囲 1 記載の色素増感型光電変換
装置。
8. 透明導電性基板とこの透明導電性基板の対極をなす導電性基板と
20 の間に上記半導体層と上記電解質層とが設けられ、光電変換によって
上記透明導電性基板と上記導電性基板との間に電気エネルギーを発生
することを特徴とする請求の範囲 1 記載の色素増感型光電変換装置。
9. 上記透明導電性基板は透明導電膜を備えた透明基板であることを
特徴とする請求の範囲 8 記載の色素増感型光電変換装置。
- 25 10. 色素増感型太陽電池として構成されていることを特徴とする請
求の範囲 8 または 9 記載の色素増感型光電変換装置。

11. チタニアナノチューブを含む半導体層を用い、
上記チタニアナノチューブに増感色素を担持させるようにした
ことを特徴とする色素増感型光電変換装置の製造方法。

第1図

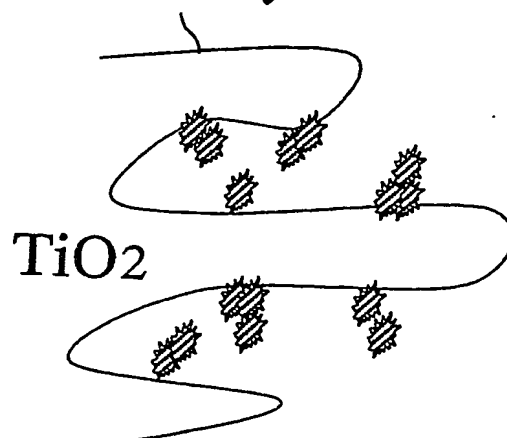


第2図



第3図

多孔質チタニア



符号の説明

- 1 透明導電性基板
- 2 導電膜
- 3 基板
- 4 チタニアナノチューブからなる半導体層
- 5 電解質層
- 6 ケース
- 7 アンメータ
- 8 電流回路

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15965

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M14/00, H01L31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M14/00, H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Satoshi UCHIDA, Application of Titania Nanotubes to a Dye-sensitized Solar Cell, Electrochemistry, June 2002, Vol.70, No.6, pages 418 to 420	1-2,4-11 3
X Y	Motonari ADACHI, Dye-sensitized Solar Cells Using Semiconductor Thin Film Composed of Titania Nanotubes, Electrochemistry, June 2002, Vol.70, No.6, pages 449 to 452	1-2,4-11 3
X Y	Motonari ADACHI, Formation, Characterization, and Functions of Ceramic Nanotubes, Transactions of the Materials Research Society of Japan, September 2002, Vol.27, No.3, pages 505 to 508	1-2,4-11 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 January, 2004 (20.01.04)Date of mailing of the international search report
03 February, 2004 (03.02.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15965

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Supachai Ngamsinlapasathian, "Titania Nanotube o Mochiiru Shikiso Zokan Taiyodenchi no Kokoritsuka", The Society of Chemical Engineers, Japan Dai 35 Kai Shuki Taikai Kenkyu Happyo Koen Yoshishu, August 2002, page 843	1-2,4-11 3
X Y	Supachai Ngamsinlapasathian, "Titania Nanotube o Mochiita Shikiso Zokan Taiyodenchi no Kokoritsuka", 2002 Nen Denki Kagaku Shuki Taikai Koen Yoshishu, September 2002, page 138, lower column	1-2,4-11 3
X Y	M.ADACHI, "Titania Nanotube no Sosei to Shikiso Zokan Taiyodenchi eno Oyo", The Electrochemical Society of Japan Dai 68 Kai Taikai Koen Yoshishu, March 2001, page 112, upper column	1-2,4-11 3
X Y	Yusuke MURATA, "Bunshi Shugotai o Igata ni Mochiita Titania Nanotube no Gosei Joken" CSJ: The Chemical Society of Japan Dai 82 Shuki Nenkai Koen Yokoshu, September 2002, page 178, lower right column	1-2,4-11 3
Y	JP 2000-195569 A (Toshiba Corp.), 14 July, 2000 (14.07.00), Claims (Family: none)	3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M14/00, H01L31/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M14/00, H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	Satoshi UCHIDA, Application of Titania Nanotubes to a Dye-sensitized Solar Cell, 電気化学および工業物理化学, 6月. 2002年, 第70巻, 第6号, p418-420	1-2, 4-11
Y		3
X	Motonari ADACHI, Dye-sensitized Solar Cells Using Semiconductor Thin Film Composed of Titania Nanotubes, 電気化学および工業物理化学, 6月. 2002年, 第70巻, 第6号, p449-452	1-2, 4-11
Y		3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.01.2004

国際調査報告の発送日

03.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
前田 寛之

4 X

2930

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	Motonari ADACHI, Formation, Characterization, and Functions of Ceramic Nanotubes, Transactions of the Materials Research Society of Japan, September 2002, Vol.27, No.3, page 505-508	1-2, 4-11
Y		3
X	Supachai Ngamsinlapasathian, チタニアナノチューブを用いる色素増感太陽電池の高効率化, 社団法人化学工学会第35回秋季大会研究発表講演要旨集, 8月. 2002年, 843頁	1-2, 4-11
Y		3
X	スパチャイ ガムシンラパサティエン, チタニアナノチューブを用いた色素増感太陽電池の高効率化, 2002年電気化学秋季大会講演要旨集, 9月. 2002年, 138頁下欄	1-2, 4-11
Y		3
X	M. ADACHI, チタニアナノチューブの創製と色素増感太陽電池への応用, 電気化学会第68回大会講演要旨集, 3月. 2001年, 112頁上欄	1-2, 4-11
Y		3
X	村田雄輔, 分子集合体を鋳型に用いたチタニアナノチューブの合成条件, 日本化学会第82秋季年会講演予稿集, 9月. 2002年, 178頁右下欄	1-2, 4-11
Y		3
Y	JP 2000-195569 A (株式会社東芝) 2000. 07. 14 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	3